日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: ２００２年１２月 ３日

出 願 番 号
Application Number: 特願２００２－３５０９９４

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００２－３５０９９４]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社日本触媒

２００３年１１月２１日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号 出証特２００３－３０９６４６５

【書類名】　特許願
【整理番号】　K0009066
【提出日】　平成14年12月 3日
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　C07C 69/675
【発明の名称】　グリコール酸エステル蒸留塔の塔底液の利用方法
【請求項の数】　2
【発明者】
　【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
　【氏名】　吉田　裕
【発明者】
　【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
　【氏名】　中川　聡
【発明者】
　【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
　【氏名】　稲垣　貴大
【特許出願人】
　【識別番号】　000004628
　【住所又は居所】　大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
　【氏名又は名称】　株式会社日本触媒
　【代表者】　柳田　浩
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　008291
　【納付金額】　21,000円
【提出物件の目録】
　【物件名】　明細書　1
　【物件名】　要約書　1
【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　グリコール酸エステル蒸留塔の塔底液の利用方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】ａ）グリコール酸エステルの反応工程及び、ｂ）グリコール酸エステルの蒸留工程を含むグリコール酸エステルの製造方法において、ｂ）の蒸留工程で得られるグリコール酸エステルのオリゴマーを含む蒸留塔の塔底液を、ａ）またはｂ）の工程にリサイクルすることを特徴とするグリコール酸エステル蒸留塔の塔底液の利用方法。

【請求項２】ｂ）の蒸留工程で得られるグリコール酸エステルのオリゴマーを含む蒸留塔の塔底液を、グリコール酸エステルのエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは有機残基）に対応するアルコールＲ－ＯＨと接触させた後、ａ）またはｂ）の工程にリサイクルすることを特徴とする請求項１記載のグリコール酸エステル蒸留塔の塔底液の利用方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グリコール酸エステルの製造方法における、グリコール酸エステル蒸留塔の塔底液を有効に利用する方法に関する。グリコール酸エステルは、例えば、ポリグリコール酸等の各種の合成樹脂の原料として利用され、またボイラー等の洗浄剤、エッチング剤等として、工業的に有用な化合物である。

【０００２】

【従来の技術】

グリコール酸エステルの製造方法としては、これまでに様々な方法が開発されている。ヘテロポリ酸の存在下にホルムアルデヒドと一酸化炭素からポリグリコリドを合成して加アルコール分解する方法（例えば、特許文献１参照）、ホルムアルデヒドと一酸化炭素からグリコール酸を合成し、引き続きアルコールによりエステル化を行う方法（例えば、特許文献２参照）、触媒の存在下にグリオキサールとアルコールの酸化的エステル化を行う方法（例えば、特許文献３参照）、シュウ酸ジエステルを水素化する方法（例えば、特許文献４参照）等が、製造方

法として知られている。

【０００３】

これらの製法に対し、本願出願人はアルコールの酸化的エステル化反応による方法（例えば、未公開特許文献１参照）を開発した。この方法は、酸素の存在下において、１，２－ジオールとアルコールを反応させることによりα－ヒドロキシカルボン酸エステルを製造する方法である。この製造方法によれば、より効率的にグリコール酸エステルを製造することが可能となる。

【０００４】

しかしながら、グリコール酸エステルは、分子内に反応性の高い水酸基とエステル基を有しており、反応工程や蒸留工程で副反応を起こし、重質成分へと変性するため、収率が低下する問題が判明した。

【０００５】

【特許文献１】

特開平６－２２８０４５号（特許請求の範囲）

【特許文献２】

大韓民国公告特許第９５１１１１４号

【特許文献３】

特開平８－１０４６６５号（特許請求の範囲）

【特許文献４】

特開平６－１３５８９５号（特許請求の範囲）

【未公開特許文献１】

特願平２００２－２０４７４８号（特許請求の範囲）

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、グリコール酸エステルの蒸留塔の塔底液を有効に利用することによって、グリコール酸エステルの副反応を抑制したり、収量を増加させる方法を提供するものである。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本願発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、グリコール酸エステルの蒸留塔の塔底液を、反応工程や蒸留工程へリサイクルすることで、グリコール酸エステルの副反応を抑制したり、収量が増加することを見い出して、本発明を完成させるに至った。

【０００８】

即ち本発明は、ａ）グリコール酸エステルの反応工程及び、ｂ）グリコール酸エステルの蒸留工程を含むグリコール酸エステルの製造方法において、ｂ）の蒸留工程で得られるグリコール酸エステルのオリゴマーを含む蒸留塔の塔底液を、ａ）またはｂ）の工程にリサイクルすることを特徴とするグリコール酸エステル蒸留塔の塔底液の利用方法に関する。

【０００９】

また本発明は、ｂ）の蒸留工程で得られるグリコール酸エステルのオリゴマーを含む蒸留塔の塔底液を、グリコール酸エステルのエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは有機残基）に対応するアルコールＲ－ＯＨと接触させた後、ａ）またはｂ）の工程にリサイクルすることを特徴としている。

【００１０】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかるグリコール酸エステル蒸留塔の塔底液の利用方法について詳細に説明する。

【００１１】

本発明におけるグリコール酸エステルは、その製法は特に限定されない。本発明は、反応によって製造されたグリコール酸エステルを含む混合物から、蒸留によってグリコール酸エステルを精製した際の蒸留塔の塔底液を有効に利用する方法を提供するものである。

【００１２】

グリコール酸エステルは、１分子内に水酸基とエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは有機残基）を有している。Ｒの有機残基としては、炭素数が１～１０の有機残基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基等のアリール基；ヒドロキシエチル基、ヒドロ

キシプロピル基等のヒドロキシアルキル基；アミノエチル基等のアミノアルキル基等が例示できるが、中でもアルキル基やヒドロキシアルキル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。アルキル基の中でも炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

【００１３】

グリコール酸エステルは、分子内に水酸基とエステル基を有しており、反応性の高い化合物であり、反応や蒸留の際に加熱されることによって、容易に副反応を起こす。例えば、グリコール酸エステル分子同士がエステル交換反応を行い、グリコール酸エステル分子が複数個エステル結合でつながったオリゴマーを形成する場合がある。またグリコール酸エステルのエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは有機残基）に対応するアルコールＲ－ＯＨ以外のアルコールが共存する場合、該アルコールとエステル交換反応を起こし、異なるエステル基を有するグリコール酸エステルを生成する場合もある。さらに、水が共存する際には、グリコール酸エステルが加水分解してグリコール酸が生成する。これらの副反応により、いずれの場合も所望のグリコール酸エステルが減少することになる。さらに水の存在下で加水分解により生成するグリコール酸はカルボン酸であるため、上記副反応の酸触媒として作用し、上記副反応がさらに促進されることになる。

【００１４】

また、上記副反応は、いずれもグリコール酸エステルのエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは有機残基）に対応するアルコールＲ－ＯＨが遊離する反応でありる。従って該アルコールがグリコール酸エステルよりも軽沸点成分である場合、蒸留工程において該アルコールが優先的に留去されると、その結果副反応の平衡がずれ、さらに副反応が進行する。

【００１５】

上記副反応で生成したグリコール酸、グリコール酸エステルのオリゴマー等の副生成物は、主に重質成分であり、それらはグリコール酸エステルを留出させた後の塔底液に含まれることになる。この塔底液を反応工程や精製工程へリサイクルすることで有効に利用することができる。

【００１６】

上記の副反応は、いずれも平衡反応であり、塔底液をリサイクルし、副生成物を共存させることで、副反応の見かけの反応速度が低下し、新たな副生成物の生成を抑制することができる。また、リサイクルした副生成物の量によっては、副生成物からグリコール酸エステルが生成することもある。それらの結果、得られるグリコール酸エステルの収量が増加することとなる。

【００１７】

従って本発明は、ａ）グリコール酸エステルの反応工程及びｂ）グリコール酸エステルの蒸留工程を含むグリコール酸エステルの製造方法において、ｂ）の蒸留工程で得られるグリコール酸エステルのオリゴマーを含む蒸留塔の塔底液を、ａ）またはｂ）の工程にリサイクルすることを特徴とするグリコール酸エステル蒸留塔の塔底液の利用方法である。

【００１８】

本発明におけるａ）グリコール酸エステルの反応工程は、反応によってグリコール酸エステルが製造される工程であれば特に限定されない。例えば、酸素の存在下、エチレングリコールとアルコールを反応させる工程、グリコール酸とアルコールからエステル化させる工程、ポリグリコリドを加アルコール分解する工程、酸素の存在下、グリオキサールとアルコールを反応させる工程やシュウ酸ジエステルを水素化する工程等が例示できる。中でも、酸素の存在下、エチレングリコールとアルコールを反応させる工程を有するグリコール酸エステルの製造方法において、特に有効である。

【００１９】

以下、ａ）グリコール酸エステルの反応工程が、酸素の存在下、エチレングリコール及びアルコールを反応させることによりグリコール酸エステルを製造する工程であり、その反応液をｂ）蒸留工程にてグリコール酸エステルを精製した際に得られる蒸留塔の塔底液を利用する方法を例に挙げて説明する。

【００２０】

①原料

原料のアルコールとしてはエチレングリコール以外のアルコールであればよく、分子内に水酸基を有していればよくその種類は特に限定されるものではなく、１

価アルコールであってもよく、２価以上の多価アルコールであってもよい。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、１－ヘキサノール、１－オクタノール等の炭素数１～１０程度の脂肪族アルコール；１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール等の炭素数２～１０程度の脂肪族多価アルコール；アリルアルコール、メタリルアルコール等の炭素数３～１０程度の脂肪族不飽和アルコール；ベンジルアルコール等の芳香環を有するアルコール等が挙げられる。これらの中でも１級アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等の炭素数１～４の脂肪族１級アルコールを好適に使用でき、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等の１価アルコールが特に好ましい。アルコールは１種又は２種以上で用いることができる。

【００２１】

アルコールの種類は、目的とするエステルの種類等に応じて、適宜選択すればよい。例えばアルコールとしてメタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール等を用いた場合、それらアルコールのグリコール酸エステルを製造することができる。

【００２２】

エチレングリコールとアルコールの割合は特に限定されないが、エチレングリコールに対するアルコールのモル比は、通常１：１～５０程度であり、１：２～２０程度がより好ましい。上記範囲内とすることにより、より効率的にグリコール酸エステルを製造することが可能となる。

【００２３】

②触媒

上記反応は、触媒の存在下で実施してもよい。上記反応で触媒を用いる場合の触媒の種類は、特に限定されるものではないが、活性成分である金属が担体に担持された触媒、即ち担持型金属触媒を用いるのが好ましい。

【００２４】

活性成分である金属は、特に制限されないが、好ましくは貴金属であり、例えば、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、白金等を例示するこ

とができ、これらの中でも、金、パラジウム、ルテニウム等がより好ましく、特に金が好ましい。

【００２５】

本反応で用いることができる触媒は、上記の貴金属を必須成分として含み、更に貴金属以外にも、周期表（「化学分析便覧改訂5版」丸善（2001年））の第４周期から第６周期の２Ｂ族、３Ｂ族、４Ｂ族、５Ｂ族及び６Ｂ族並びに第４周期の８族からなる群より選択される少なくとも１種の元素（以下、これらの元素を「第二元素」ということがある。）を含む触媒が挙げられる。第二元素の具体例としては、例えばZn、Cd、Hg等の２Ｂ族；Ga、In、Tl等の３Ｂ族；Ge、Se、Pb等の４Ｂ族；As、Sb、Bi等の５Ｂ族；Se、Te、Po等の６Ｂ族；Fe、Co、Ni等の８族等を例示することができる。

【００２６】

本反応で触媒を用いる場合には、例えば貴金属からなる微粒子及び／又は周期表第４から第６周期の２Ｂ族、３Ｂ族、４Ｂ族、５Ｂ族、６Ｂ族及び第４周期の８族の少なくとも１種の第二元素と貴金属からなる微粒子が担体状に担持されている触媒を好適に用いることができる。

【００２７】

活性成分である金属は、上記貴金属を単独で含んでいてもよく、２種以上を含んでいてもよい。２種以上の貴金属を含む場合には、効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していてもよい。

【００２８】

また活性成分である金属が、貴金属と第二元素とを含む場合には、効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していてもよい。

【００２９】

活性成分である金属微粒子の粒子径は、所定の触媒活性が得られる限り限定的ではないが、平均粒子径は、通常１０ｎｍ以下程度、好ましくは６ｎｍ以下程度、より好ましくは５ｎｍ以下程度、特に好ましくは１～５ｎｍ程度である。

【００３０】

担体としては、従来から触媒担体として用いられているものを使用することが

でき、特に限定されない。例えば、市販品を使用することもできる。また公知の製法によって得られるものも使用できる。例えば、金属酸化物（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等）、複合金属酸化物（シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、シリカ・マグネシア等）、ゼオライト（ＺＳＭ－５、ベータ等）、メソポーラスシリケート（ＭＣＭ－４１等）等の無機酸化物；天然鉱物（粘土、珪藻土、軽石等）；炭素材料（活性炭、黒鉛等）の各種担体を挙げることができ、これらの中では無機酸化物が好ましい。

【００３１】

上記触媒の製造方法は、上記のような担持体が得られる限りその制限はない。例えば、所望の金属及びその化合物の少なくとも１種を含む担体を熱処理することによって得ることができる。金属の化合物は、水酸化物、塩化物、カルボン酸塩、硝酸塩、アルコキサイド、アセチルアセトナート塩等のいずれであってもよい。

【００３２】

具体的には、例えば金微粒子を担持する場合は、金微粒子を担体上に固定化できる方法であれば特に限定されない。担持方法自体は、例えば共沈法、析出沈澱法、含浸法、気相蒸着法等の公知の方法を利用できるが、共沈法、析出沈澱法等を好適に使用でき、特に析出沈澱法が好ましい。析出沈澱法により触媒を製造する場合、例えば金を含む水溶性化合物の水溶液と無機酸化物担体を混合した後、回収された固形分を焼成することによって触媒を得ることができる。

【００３３】

③グリコール酸エステル反応工程

上記反応は、液相反応、気相反応等のいずれであってもよいが、液相反応が好ましい。酸素としては分子状酸素を用いるのが好ましい。酸素（酸素ガス）は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス等の不活性ガスで希釈されていてもよい。また空気等の酸素含有ガスを用いることもできる。酸素含有ガスの反応系への供給方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。酸素含有ガスは液中に供給してもよいし、気相部に供給してもよい。

【００３４】

反応形態としては連続式、回分式、半回分式のいずれであってもよく、特に限定されるものではない。触媒は、反応形態として回分式を採用する場合には、反応装置に原料と共に一括して仕込めばよい。また反応形態として連続式を採用する場合には、反応装置に予め上記触媒を充填しておくか、あるいは反応装置に原料と共に触媒を連続的に供給すればよい。触媒は固定床、流動床、懸濁床等のいずれの形態であってもよい。

【００３５】

触媒を用いる場合の使用量は、原料であるアルコールの種類、触媒の種類、反応条件等に応じて適宜決定すればよいが、通常エチレングリコール１モルに対して１～１００ｇ程度、好ましくは２～６０ｇ程度である。

【００３６】

反応時間は特に限定されるのもではなく、設定した条件により異なるが、通常は反応時間又は滞留時間（反応器内滞留液量／液供給量）として０．５～２０時間程度、好ましくは１～１０時間程度とすればよい。

【００３７】

反応温度、反応圧力等の諸条件は、原料であるアルコールの種類、触媒の種類等によって適宜決定すればよい。反応温度は通常０～２００℃程度、好ましくは５０～１８０℃程度とすればよい。この範囲内の温度に設定することにより、一層効率的に反応を進行させることができる。反応圧力は、減圧、常圧又は加圧のいずれであってもよいが、通常は０．０５～１０ＭＰａ（ゲージ圧）程度、特に０．１～５ＭＰａ程度の範囲が好適である。

【００３８】

反応中に、生成したグリコール酸エステルが、副生した水によって加水分解を受け、グリコール酸が生成することがある。また、グリコール酸とエチレングリコールのエステル（グリコール酸２－ヒドロキシエチル）が生成する。さらに反応条件によっては、グリコール酸エステルオリゴマーが生成することがある。

【００３９】

④グリコール酸エステルの蒸留工程

上記反応で得られた反応液中には、目的生成物であるグリコール酸エステルの他

にも、未反応のエチレングリコールやアルコール、副生する水や重質成分等が含まれるため、上記反応液から蒸留によってグリコール酸エステルを精製することができる。

【００４０】

反応液に、グリコール酸エステルよりも軽沸点成分（水、アルコール等）と高沸点成分（エチレングリコール等）が含まれる場合、蒸留で精製を行う際には蒸留塔の数は、特に限定されない。２本の蒸留塔を用いて、１塔目で軽沸点成分を除去した後、２塔目でグリコール酸エステルを留出させてもよいし、１塔目で高沸点成分を除去した後、２塔目で軽沸点成分を留去し、グリコール酸エステルを塔底から抜き出してもよい。また１本の蒸留塔を用いて、グリコール酸エステルを塔の中段からサイドカットにより抜き出してもよい。

【００４１】

また反応液中の軽沸点成分の割合が多いときは、蒸留前にフラッシュや蒸発等の操作を行って、軽沸点成分の量を低減してから蒸留してもよい。

【００４２】

蒸留方法は、単蒸留や多段式の蒸留塔を用いた精留が可能であるが、精留を行うことが好ましい。また蒸留方式はバッチ式、連続式いずれも好適に実施できる。

【００４３】

多段式の蒸留塔を用いる場合、その蒸留塔の段数は特に限定されるものではないが、塔頂（最上段）と塔底（最下段）とを除いた段数が２段以上であることが好ましい。このような蒸留塔としては、例えば、ラシヒリング、ポールリング、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、スルーザーパッキング等の充填物が充填された充填塔；泡鐘トレイ、シーブトレイ、バルブトレイ等のトレイ（棚段）を使用した棚段塔等、一般に用いられている蒸留塔が使用できる。また、棚段と充填物層とを併せ持つ複合式の蒸留塔も用いることができる。さらに、複数の多段式蒸留塔を組み合わせて用いてもよい。尚、上記の段数とは、棚段塔においては棚段の数を示し、充填塔においては理論段数を示す。

【００４４】

また、蒸留塔内での副反応を抑制するために、反応液の蒸留塔内での熱履歴をできるだけ少なくすることが好ましい。液を加熱するための装置としては、液膜式リボイラのような熱履歴を小さくできる装置が好ましい。

【００４５】

蒸留塔における操作圧力は、反応液の組成、加熱源・冷却源の温度等によって適宜決定されるものであり、特に制限されるものではないが、蒸留塔内での副反応を抑制するために、減圧下で操作することで塔内の液温を低下させて蒸留することが好ましい。また、蒸留塔の塔頂における還流比は限定的ではないが、好ましくは０．１～１００、より好ましくは０．３～５０とすればよい。その他の操作条件は、公知の蒸留条件に従えばよい。

【００４６】

⑤グリコール酸エステル蒸留塔の塔底液の利用方法

本発明のグリコール酸エステル蒸留塔の塔底液とは、蒸留によりグリコール酸エステルを留去した後の蒸留塔の塔底液のことを指す。この塔底液をそのまま利用してもよいし、更に蒸留して得られたグリコール酸エステルよりも高沸点成分を含む留分を利用してもよいし、その塔底液を利用してもよい。

【００４７】

上記のような蒸留によって、グリコール酸エステルを留出させた後の蒸留塔の塔底液には、グリコール酸エステル反応工程や蒸留工程で生成した副生成物であるグリコール酸、グリコール酸２－ヒドロキシエチルやグリコール酸エステルオリゴマー等が含まれている。塔底液には、他にグリコール酸エステルや未反応のエチレングリコール等、他の成分が含まれていてもよい。

【００４８】

グリコール酸エステルオリゴマーとは、グリコール酸エステルやグリコール酸がエステル結合を介して連結した重合体であり、本発明では、オリゴマーの末端がアルコールのエステルであるグリコール酸エステルオリゴマー、オリゴマーの末端がエチレングリコールのエステルであるグリコール酸２－ヒドロキシエチルオリゴマー、オリゴマーの末端が加水分解されカルボン酸になっているグリコー

ル酸オリゴマーを含む。オリゴマーとは、－Ｏ－ＣＨ２－Ｃ（＝Ｏ）－で表される繰り返し単位が、２個以上結合したものであり、上限については特に制限がない。しかし、あまり繰り返し単位が多いと、反応性が低下したり、融点が上昇したり粘度が上昇して取り扱いが容易でなくなる可能性があるため、繰り返し単位の上限は１０００個以下が好ましい。

【００４９】

この塔底液を利用する場合、反応工程にリサイクルしてもよいし、蒸留工程へリサイクルしてよい。グリコール酸が生成する加水分解反応や、グリコール酸２－ヒドロキシエチルやグリコール酸エステルオリゴマーが生成するエステル交換反応は平衡反応である。従って、塔底液をリサイクルすることで、反応工程や蒸留工程に最初から副生成物であるグリコール酸、グリコール酸２－ヒドロキシエチルやグリコール酸エステルオリゴマーが含まれることになるため、新たにこれら副生成物が生成する反応速度が見かけ上遅くなる。その結果、反応工程においては、グリコール酸エステルの収率が向上することになり、蒸留工程においては精製収率が向上することになる。

【００５０】

また、リサイクルされる塔底液の量によっては、塔底液に含まれるグリコール酸、グリコール酸２－ヒドロキシエチルやグリコール酸エステルオリゴマーが原料のアルコールと反応して、所望のグリコール酸エステルを生成し、反応工程におけるグリコール酸エステルの収率の向上や、蒸留工程における精製収率の向上にさらに寄与する場合もある。

【００５１】

また、副生成物を有効成分として再利用することができるため、廃棄物量の削減にも効果がある。

【００５２】

さらに塔底液をそのままリサイクルするのではなく、一旦原料のアルコールと接触させた後リサイクルしてもよい。原料のアルコールとは、グリコール酸エステルのエステル基－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ（但し、Ｒは有機残基）に対応するアルコールＲ－ＯＨのことを指す。その場合、アルコールと塔底液を接触させて、塔底液

とアルコールを反応させればよい。この操作により、グリコール酸とアルコールのエステル化反応、グリコール酸２－ヒドロキシエチルとアルコールのエステル交換反応及びグリコール酸エステルオリゴマーの加アルコール分解反応によって、グリコール酸エステルが生成する。

【００５３】

上記反応は平衡反応であるため、アルコールを多く用いた方がグリコール酸エステルは高収率で得られる。アルコールの使用量は塔底液の組成にもよるが、重量で塔底液の等倍以上が好ましく、より好ましくは２倍以上である。

【００５４】

反応温度は３０℃～２００℃が好ましく、より好ましくは４０℃～１８０℃である。３０℃以下の場合、反応速度が遅いため効率が悪く、２００℃を超えると副反応がおこる可能性がある。

【００５５】

また塔底液と原料のアルコールを接触させて反応させる場合には、触媒を用いてもよい。触媒としては、酸；塩基；チタン、鉛、スズ等の金属化合物等が挙げられるが、中でも酸が好ましい。酸触媒としては、例えば具体的には、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ヘテロポリ酸、ｐ－トルエンスルホン酸、酢酸等の均一系触媒；酸性イオン交換樹脂、ゼオライト、粘土等の不均一系触媒が挙げられ、中でも分離のしやすさから、不均一系触媒が好ましい。

【００５６】

アルコールと反応させた後の塔底液は、反応工程へリサイクルしてもよいし、蒸留工程へリサイクルして、アルコールとの反応で生成したグリコール酸エステルを蒸留で回収してもよい。

【００５７】

【実施例】

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【００５８】

参考例（Au／TiO2－SiO2触媒の調製）

共沈法により調製されたTiO2－SiO2（モル比TiO2／SiO2＝５／９５　、焼成温度６００℃、５０～２５０メッシュ）を担体として用いた。

【００５９】

濃度20mmol/lのテトラクロロ金酸４０Lを６５～７５℃の範囲で０．５N水酸化ナトリウム溶液を用いてｐＨ７に調節した。この水溶液に上記TiO2－SiO2担体１ｋｇを攪拌下に投入し、温度６５～７０℃に保ちながら１時間攪拌を続けた。その後、静置して上澄み液を除去し、残った金固定化物にイオン交換水２０Lを加えて室温で５分間攪拌した後、上澄み液を除去するという洗浄工程を３回繰り返した。最後に濾過により得られた金固定化物を、１１０℃で８時間乾燥し、さらに空気中４００℃で３時間焼成することにより、TiO2－SiO2担体上に金が担持された触媒（Au／TiO2－SiO2）を得た。

【００６０】

この触媒における金の担体に対する担持量は５．４質量％であった。また、金粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て６ｎｍ以下の粒径で高分散しており、２～３ｎｍ付近に極大を持つ狭い粒子径分布を持ち、平均粒子径は６ｎｍ以下であった。

【００６１】

実施例１（１）グリコール酸エステルの反応工程

参考例で得られたAu／TiO2－SiO2触媒を用いて、グリコール酸メチルの合成を行った。

【００６２】

回転式攪拌機及びコンデンサを備えた１００Ｌの反応器に、エチレングリコール９．６ｋｇ、メタノール５０．０ｋｇ及び上記触媒４．３ｋｇを仕込み、窒素で０．７ＭＰａまで加圧した。その後内温を１２０℃まで昇温し、圧力が１ＭＰａになるように調整した。圧力を１ＭＰａに保ったまま、空気を２．５Ｎｍ３／ｈｒの流量で液中に吹き込み、１２０℃で８時間反応を行った。

【００６３】

反応終了後、冷却して反応液を抜き出し、触媒を濾過した後反応液をガスクロマトグラフィー、液クロマトグラフィー及びカールフィッシャー水分計で分析し

た。反応液中にはグリコール酸メチル７．５ｋｇ、エチレングリコール３．５ｋｇ、メタノール４３．２ｋｇ、水４．９ｋｇ、グリコール酸０．７ｋｇ含まれており、エチレングリコールの転化率は６３．５モル％、エチレングリコール基準のグリコール酸メチルの収率は５３．８モル％であった。

【００６４】

（２）グリコール酸エステルの蒸留工程

まず前記（１）で得られた反応液を回転式薄膜蒸発器にかけ、軽沸点成分の除去を行った。ジャケット温度１４０℃、圧力５３３hpaで軽沸点成分を除去した。得られた軽沸カット液の組成は、グリコール酸メチル４７．０質量％、メタノール２６．０質量％、水１７．０質量％、エチレングリコール７．０質量％、グリコール酸２．６質量％であった。

【００６５】

得られた軽沸カット液３０５０ｇを、住友／スルザーラボパッキングを高さ９０ｃｍに充填した蒸留塔を備えた、３Ｌのガラス製フラスコに仕込み、バッチ蒸留を行った。まず還流比０．５、塔頂圧力１３３hPaにて軽沸成分であるメタノールと水を除去した。その後、還流比１、塔頂圧力１３hPaにてグリコール酸メチルを含む留分を抜き出した。その時の塔頂温度は４６～４７℃であった。得られたグリコール酸メチルを含む留分を分析したところ、グリコール酸メチル９８．９質量％、メタノール０．１０質量％、水０．３１質量％が含まれていた。また蒸留塔底液を分析したところ、メタノール０．３質量％、水０．２質量％、グリコール酸メチル質量５．８％、エチレングリコール２．０質量％、グリコール酸１．６質量％、グリコール酸２－ヒドロキシエチル１４．８質量％が含まれていた。また塔底液は粘ちょうな液体であり、上記以外の成分としてグリコール酸メチルオリゴマーやグリコール酸２－ヒドロキシエチルオリゴマーが含まれている。

【００６６】

（３）塔底液の反応工程へのリサイクル利用

回転式攪拌機及びコンデンサを備えた５００ｍＬのオートクレーブに、エチレングリコール２４．１ｇ、メタノール１２４．１ｇ、参考例の触媒１８．０ｇ及び

上記（２）の蒸留塔の塔底液１０．０ｇ（グリコール酸メチル０．５８ｇ、グリコール酸２－ヒドロキシエチル１．４８ｇ、エチレングリコール０．２ｇ、グリコール酸０．１６ｇ含有）を仕込み、窒素で０．７ＭＰａまで加圧した。その後内温を１２０℃まで昇温し、圧力が１ＭＰａになるように調整した。圧力を１ＭＰａに保ったまま、酸素８容量％、窒素９２容量％ならなる混合ガスを毎分１ノルマルＬの流量で液中に吹き込み、１２０℃で４時間反応を行った。

【００６７】

反応終了後、冷却して反応液を抜き出し、触媒を濾過した後反応液をガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで分析した。反応液中にはグリコール酸メチル２７．１ｇ、グリコール酸２－ヒドロキシエチル２．３ｇ、エチレングリコール２．３ｇ、グリコール酸０．９ｇが含まれていた。

【００６８】

比較例１

実施例１の（３）において、上記（２）の蒸留塔底液を除いた原料をオートクレーブに仕込み、同様に反応を行った。

【００６９】

反応終了後、冷却して反応液を抜き出し、触媒を濾過した後反応液をガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで分析した。反応液中にはグリコール酸メチル２２．２ｇ、グリコール酸２－ヒドロキシエチル１．４ｇ、エチレングリコール１．８ｇ、グリコール酸０．９ｇが含まれていた。

【００７０】

実施例２（塔底液のアルコールと接触させた後の反応工程へのリサイクル利用）

オートクレーブに実施例１の（２）の蒸留塔底液１０．０ｇ、メタノール１００．５ｇ及び強酸性陽イオン交換樹脂（ダウケミカル社製、商品名ダウエックス５０Ｗ－Ｘ８）０．５ｇを加え、攪拌しながら１００℃で３時間加熱した。冷却後陽イオン交換樹脂を濾過にて除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで分析した。反応液中にはグリコール酸メチル６．０ｇ、グリコール酸２－ヒドロキシエチル１．２ｇ、エチレングリコール０．３５

ｇ、グリコール酸０．０２ｇが含まれていた。

【００７１】

上記の反応液に、エチレングリコール２３．５ｇ、メタノール２８．２ｇ、参考例の（１）の触媒１８．０ｇを加え、実施例１のオートクレーブ中に仕込み、同様に反応を行った。反応終了後、冷却して反応液を抜き出し、触媒を濾過した後反応液をガスクロマトグラフィー、液クロマトグラフィー及びカールフィッシャー水分計で分析した。反応液中にはグリコール酸メチル２８．５ｇ、グリコール酸２－ヒドロキシエチル２．５ｇ、エチレングリコール２．２ｇ、グリコール酸１．０ｇ含まれていた。

【００７２】

【発明の効果】

本発明のグリコール酸エステル蒸留塔の塔底液の利用方法によって、副反応により生成した副生成物を反応工程または蒸留工程へリサイクルすることで、反応工程や蒸留工程における副反応を抑制することができる。さらに副生成物からグリコール酸エステルを生成させることができるため、グリコール酸エステルの収量を増加させることができる。また副生成物を有効に再利用することができるため、廃棄物の削減にも有効である。

【書類名】　要約書

【要約】

【課題】　グリコール酸エステル蒸留塔の塔底液の有効な利用方法を提供する。

【解決手段】ａ）グリコール酸エステルの反応工程及び、ｂ）グリコール酸エステルの蒸留工程を含むグリコール酸エステルの製造方法において、ｂ）の蒸留工程で得られるグリコール酸エステルのオリゴマーを含む蒸留塔の塔底液を、ａ）またはｂ）の工程にリサイクルする。

【選択図】　なし

特願２００２－３５０９９４

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００４６２８］

１．変更年月日　　２０００年１２月　６日
［変更理由］　　住所変更
住　所　　大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
氏　名　　株式会社日本触媒